

Avis de Soutenance

Monsieur Mohammad JABER

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

catalyse duale nickel et transfert de charge ligand-métal (LMCT) photoinduite pour le couplage radicalaire des alcools et des acides carboxyliques

dirigés par Monsieur Abderrahmane AMGOUNE

Soutenance prévue le **vendredi 12 décembre 2025** à 13h30

Lieu : Université Lyon 1, amphithéâtre du bâtiment Lederer au 1 rue Victor Grignard à Villeurbanne

Composition du jury proposé

M. Abderrahmane AMGOUNE	Université Lyon 1	Directeur de thèse
Mme Armelle OUALI	CNRS Montpellier	Rapporteuse
M. Eder TOMAS GONZALEZ DE MENDIVIL	CNRS Grenoble	Rapporteur
Mme Hélène BEUCHER	INSA Rouen	Examinatrice
M. Bruno ANDRIOLETTI	Université Lyon1	Examinateur
M. Gaël TRAN	CNRS Lyon	Examinateur

Mots-clés : fer,nickel,lmct,cérium,couplage croisé,sh2,

Résumé :

Cette thèse est consacrée à la conception, au développement et l'étude mécanistique de nouveaux couplages croisés catalytiques « duals » combinant d'une part la catalyse au nickel et d'autre part la catalyse par transfert de charge ligand-métal (« Ligand-to-metal Charge Transfer », LMCT). Plus précisément, le transfert de charge ligand-métal photo-induit est utilisé en tant que mode d'activation de nombreuses fonctionnalités natives (les alcools et les acides carboxyliques), permettant leur transformation directe en radicaux libre carboné, qui sont ensuite couplés à divers groupes fonctionnels par le biais d'un cycle catalytique au nickel. Les différents chapitres de cette thèse décriront un système catalytique différent, chacun étant conçu pour répondre à des déconnexions stratégiques spécifiques. Le chapitre 1 fournit un aperçu bibliographique de l'état de l'art, en commençant par une présentation des principaux aspects mécanistiques de la catalyse au nickel dite « à couche ouverte ». Le concept de LMCT est ensuite présenté. En se concentrant sur les systèmes LMCT catalysés au cérium et au fer, les applications dans l'activation des alcools natifs et des acides carboxyliques sont ensuite mises en évidence. Le chapitre 2 est consacré à une première tentative de construction de liaisons Csp³-Csp³ via un couplage « dual » Ni/Fe ou Ni/Ce entre des alcools et des bromures d'alkyle, sous l'action de la lumière visible. Bien que fournissant une preuve de concept pour cette stratégie, ce système catalytique, qui repose sur un mécanisme de couplage interne, s'est avéré limité en termes de champ d'application et de rendements. Le chapitre 3 porte sur le développement d'une méthode permettant le couplage croisé Csp²-Csp³ entre des bromures d'aryle et des alcools en tant que source de radicaux Csp³, via une catalyse synergique nickel/fer.

Cette méthode est applicable à une vaste gamme de substrats, ouvrant la voie à une large valorisation des systèmes catalytiques « duals » impliquant l'activation par LMCT des alcools. Les études mécanistiques menées dans le cadre de ce projet, notamment l'isolement et la caractérisation des intermédiaires clés par spectroscopie, XRD et voltamétrie cyclique, ont permis d'acquérir une compréhension approfondie des cycles catalytiques impliqués. Le chapitre 4 revient sur le défi du couplage Csp^3-Csp^3 à travers une stratégie repensée, remplaçant le mécanisme de couplage croisé en sphère interne utilisé précédemment par un processus de tri des radicaux (« radical sorting ») SH2. Dans cette stratégie, une catalyse LMCT à base de fer génère des radicaux carbonés à partir d'acides carboxyliques d'une part, tandis qu'un radical méthyle est généré à partir d'un peroxyde d'autre part. Les deux radicaux sont ensuite couplés via une plateforme SH2 à base de nickel. Cette méthode permet la méthylation de composés pharmaceutiques avancés avec une excellente sélectivité, et ce pour une large classe d'acides. Les travaux en cours visent à étendre cette méthode à une plateforme de couplage croisé Csp^3-Csp^3 plus générale. Les premières études mécanistiques soulignent les multiples rôles essentiels que joue le peroxyde dans ce système. Le chapitre 5 s'écarte du thème principal de cette thèse en explorant la semi-hydrogénation stéréodivergente d'alcyne par catalyse « dual » nickel/photoredox. Plus précisément, nous avons développé un système catalytique « dual » nickel/photoredox utilisant des trialkylamines comme source d'atomes d'hydrogène pour la semi-réduction des alcyne en alcène. Des études mécanistiques confirment l'implication d'espèces Ni-H et excluent l'isomérisation post-réduction. Ainsi, nous démontrons que la stéréosélectivité E/Z est régie par la cinétique de l'isomérisation de l'intermédiaire alcényl-nickel par rapport à la protonolyse.